

## NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING ELEMENT

JP 2001-85737

Patent number: JP2001085737

Publication date: 2001-03-30

Inventor: TAKAHIRA YOSHIYUKI

Applicant: SHARP KK

Classification:

- international: H01L33/00; H01L33/00; (IPC1-7): H01L33/00; H01S5/343

- european: H01L33/00C3; H01L33/00C4D3C

Application number: JP19990256484 19990910

Priority number(s): JP19990256484 19990910

Also published as:



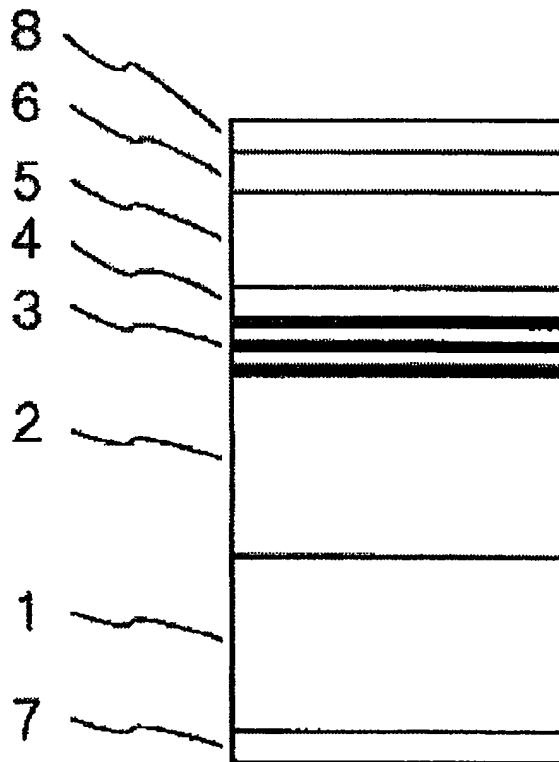
US6686608 (B)

Report a data error h

## Abstract of JP2001085737

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve light emitting efficiency by adding group VII elements on a GaN substrate and setting the thickness of an intermediate layer thereon to be not less than a specified one and setting the content of the group VII elements to be not more than a detection limit.

**SOLUTION:** An n-GaN layer 2 being an intermediate layer whose thickness is not less than 0.2  $\mu\text{m}$  and whose content of group VII elements is set to be a detection limit is formed on a GaN substrate 1 to which the group VII elements are added by a MOCVD method. An InGaN-MQW light-emitting layer 3, a p-AlGaIn layer 4, a p-GaN layer 5 and a p+-GaIn contact layer 6 are sequentially laminated on the n-GaN layer 2. Then, an n-electrode 7 and a p-electrode 8 are installed on the outermost layers of a laminated body. Thus, a light emitting element whose light emitting characteristics and life characteristics are satisfactory can be obtained.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the nitride semi-conductor light emitting device to which it is the nitride semi-conductor light emitting device which has a GaN substrate, an interlayer on a GaN substrate, and a luminous layer on an interlayer, a VII group element is added by said GaN substrate, and an interlayer is characterized by for thickness being 0.2 micrometers or more, and the content of a VII group element being below limit of detection.

[Claim 2] The nitride semi-conductor light emitting device according to claim 1 characterized by the range of the concentration of the VII group element added by said GaN substrate being  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

[Claim 3] Said interlayer is a nitride semi-conductor light emitting device according to claim 1 or 2 characterized by having the layer by which IV group or VI group element was added in  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

[Claim 4] Said GaN substrate is a nitride semi-conductor light emitting device given in either of claims 1-3 characterized by including Cl as an element added.

[Claim 5] It is a nitride semi-conductor light emitting device given in either of claims 1-4 characterized by for said substrate being n mold substrate and said interlayer's dopant being n mold dopant.

[Claim 6] claims 2-5 characterized by being larger than the dopant concentration of the layer from which said interlayer is formed from two or more nitride semi-conductor layers, and the dopant concentration of the layer of the side near said GaN substrate constitutes the interlayer of the side near said luminous layer — a nitride semi-conductor light emitting device given in either.

[Claim 7] The above-mentioned nitride semi-conductor light emitting device is a nitride semi-conductor light emitting device which it is semiconductor laser, and the above-mentioned interlayer is formed from the above-mentioned GaN substrate side in two or more layers containing a n-InGaN substrate layer, a n-AlGaInN cladding layer, and a n-InGaN guide layer, and constitutes the semiconductor laser according to claim 1 characterized by this interlayer's sum total thickness being 0.5 micrometers or more.

[Claim 8] The nitride semi-conductor light emitting device according to claim 7 characterized by the dopant concentration in a n-AlGaInN cladding layer and a n-InGaN guide layer being three or less [ 3 or more /  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  /  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ] among the above-mentioned interlayers.

[Claim 9] The nitride semi-conductor light emitting device according to claim 7 characterized by the thickness of the above-mentioned n-AlGaInN cladding layer being 1.5 micrometers or less.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a nitride semi-conductor light emitting device.

[0002]

[Description of the Prior Art] The light emitting device using a gallium nitride system compound semiconductor can be made to emit light on the broad wavelength from blue to orange by adjusting the presentation of each compound semiconductor layer. Drawing 11 is the nitride semi-conductor light emitting device using the conventional GaN indicated by JP,7-94784,A as a substrate. First, the GaN substrate 33 is obtained with the CVD method which uses Ga, HCl, NH<sub>3</sub>, etc. as a raw material. Then, by carrying out the laminating of the n-GaN layer 34, the InGa<sub>N</sub> luminous layer 35, and the p-GaN layer 36 on this substrate, the layered product was formed and electrodes 31 and 32 are formed in each of both \*\*\*\*\* of this layered product.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in order to obtain the light emitting diode which has higher luminous efficiency, or the semiconductor laser which has a lower threshold, the component of the luminous efficiency made into the purpose and a life property cannot be obtained only by the Prior art mentioned above. Therefore, the new technique for obtaining higher luminous efficiency and long lasting light emitting diode is searched for.

[0004] This invention is made to solve the above-mentioned technical problem, and the purpose is offering the light emitting device using higher luminous efficiency and a long lasting gallium nitride system compound semiconductor.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The nitride semi-conductor light emitting device of this invention is a nitride semi-conductor light emitting device which has a GaN substrate, an interlayer on a GaN substrate, and a luminous layer on an interlayer, a VII group element is added by said GaN substrate, thickness is 0.2 micrometers or more, and an interlayer is characterized by the content of a VII group element being below limit of detection.

[0006] The nitride semi-conductor light emitting device of this invention is characterized by the range of the concentration of the VII group element added by said GaN substrate being  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

[0007] In the nitride semi-conductor light emitting device of this invention, said interlayer is characterized by having the layer by which IV group or VI group element was added in  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ .

[0008] In the nitride semi-conductor light emitting device of this invention, said GaN substrate is characterized by including Cl as an element added.

[0009] In the nitride semi-conductor light emitting device of this invention, said substrate is n mold substrate and it is characterized by said interlayer's dopant being n mold dopant.

[0010] In the nitride semi-conductor light emitting device of this invention, said interlayer is formed from two or more nitride semi-conductor layers, and is characterized by the dopant concentration of the layer of the side near said GaN substrate being larger than the dopant concentration of the layer which constitutes the interlayer of the side near said luminous layer.

[0011] The nitride semi-conductor light emitting device of this invention is semiconductor laser, and the above-mentioned interlayer is formed from the above-mentioned GaN substrate side in two or more layers containing a n-InGa<sub>N</sub> substrate layer, a n-AlGaIn cladding layer, and a n-InGa<sub>N</sub> guide layer, and it is characterized by this interlayer's sum total thickness being 0.5 micrometers or more.

[0012] The nitride semi-conductor light emitting device of this invention is semiconductor laser, and is characterized by the dopant concentration in a n-AlGaIn cladding layer and a n-InGa<sub>N</sub> guide layer being three or less [ 3 or more /  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  /  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ] among the above-mentioned interlayers.

[0013] The nitride semi-conductor light emitting device of this invention is semiconductor laser, and is characterized by the thickness of the above-mentioned n-AlGaIn cladding layer being 1.5 micrometers or less.

[0014] in addition, the interlayer in this specification may come out further, there may be, and even if the number of them is [ two or more ], he does not matter. When the number of interlayers is [ two or more ], in all layers, a VII group element needs to be below limit of detection.

[0015]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained based on a concrete example.

(Example 1) Drawing 1 shows the structure of the nitride system compound semiconductor light emitting device concerning this invention. In this drawing, the light emitting device is constituted by forming the n electrode 7 and the p electrode 8 in each of the outermost layer of a layered product which consists of the n-GaN layer 2 by which the laminating was carried out one by one on the n-GaN substrate 1, the InGa<sub>N</sub>-MQW luminous layer 3, the p-AlGa<sub>N</sub> layer 4, a p-GaN layer 5, and a p<sup>+</sup>-GaN contact layer 6. In this example, an interlayer is only the n-GaN layer 2.

[0016] The component of drawing 1 is produced as follows. The GaN substrate 1 in this drawing has been obtained by carrying out the laminating of the thick film of GaN, adding chlorine (Cl) on Si substrate, and removing only Si by selective etching after that.

[0017] thus, the obtained GaN substrate 1 (Cl; $5 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) top — MOCVD — the laminating of the n-GaN layer 2 (0.2 micrometers in Si; $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , thickness), the InGa<sub>N</sub>-MQW luminous layer 3, the p-AlGa<sub>N</sub> layer 4, the p-GaN layer 5, and the p<sup>+</sup>-GaN contact layer 6 is carried out in the well-known process one by one by law. If it considers as a raw material, as material gas of nitrogen, trimethylgallium (henceforth TMG) is used as a source of Ga, trimethylindium (henceforth TMI) is used as a source of In, and, in 1100 degrees C and the InGa<sub>N</sub>-MQW luminous layer 3, 600 degrees C — 900 degrees C, the p-GaN layer 4, and the p<sup>+</sup>-GaN layer 5 are growing [ the n-GaN layer 2 ] NH<sub>3</sub> at 1000 degrees C. In addition, although the laminating is carried out by the MOCVD method in this example, a laminating

may be carried out by other approaches.

[0018] The amount of Cl and the relation of luminescence reinforcement which were added to the GaN substrate at drawing 7 are shown. The luminescence property of a component that Cl element is doped by the GaN substrate in  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  is good. Moreover, also about Br and I which are other VII group elements, if it is doping of the range of  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , it turns out that a luminescence property is good. By using the GaN substrate which added the VII group element, it is possible to grow up by the low V/III ratio in the early stages of growth compared with the GaN substrate which has not added the VII group element, for the reason, an III group's migration is promoted and the spiral growth which uses as a nucleus penetration transition which exists in a GaN substrate can be controlled. Thereby, InGaN of a luminous layer can be grown up to be homogeneity, and it is thought that luminescence reinforcement went up. Moreover, Cl of a property is the best also in a VII group element. An atomic radius is  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  and this thinks that it is because distortion is so small that an atomic radius is small and the effect which distortion has on a growth phase is small.

[0019] In addition, although the GaN substrate 1 in this drawing has been obtained in this example by carrying out the laminating of the thick film of GaN, and removing only Si by selective etching after that, adding Cl on Si substrate, the GaN substrate which added the VII group element by other approaches may be obtained.

[0020] In addition, the concentration of the VII group element in the n-GaN layer 2 and the InGaN-MQW luminous layer 3 was produced so that it might become less than  $[1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}]$  three.

[0021] The n electrode 7 and the p electrode 8 are also vapor-deposited in the well-known process with EB vacuum evaporation machine. Ti/aluminum is used as n-electrode material and Pd/Au is used as p-electrode material.

[0022] The life property of the typical nitride semi-conductor light emitting device in this example is shown in drawing 2. After aging of 1000 hours shows 80% or more of early luminescence reinforcement.

[0023] The luminescence reinforcement after 1000-hour aging of the nitride semi-conductor light emitting device which the thickness of the n-GaN layer 2 was changed to drawing 3, and grew up to be it is shown. It turns out that a life property has the good thickness of the n-GaN layer 2 at 0.2 micrometers or more. The SIMS (secondary-ion-mass-spectroscopy equipment) analysis result of the component to which the property after aging to drawing 4 also set thickness of the good n-GaN layer 2 to 0.2 micrometers is shown.

Although Cl exists in the interface of the GaN substrate 1 and the n-GaN layer 2 by three or more  $[10^{17} \text{cm}^{-3}]$  order, it turns out that Cl element is below limit of detection at a luminous layer. The SIMS analysis result of the component which set to 0.1 micrometers as a comparison thickness of the n-GaN layer 2 to which luminescence reinforcement has fallen after aging to drawing 8 is shown. With the component whose thickness of the layer which exists between a GaN substrate and a luminous layer by SIMS analysis is 0.1 micrometers, Cl exists in the luminous layer and it is thought that the luminescence reinforcement after aging for the reason falls.

[0024] Moreover, even if it grows up by setting thickness of the n-GaN layer 2 to 10 micrometers or more, many properties of a component are almost the same, and the thickness of the n-GaN layer 2 is checking that a property is good in a component 10 micrometers or less.

[0025] Moreover, the property of time amount is good even if aging time amount uses Se, S, Sn, germanium, and Te as a dopant of the n-GaN layer 2 with the component of 1000 hours in addition to Si. Furthermore, the doping concentration of a n-GaN layer is checking that a property is good in the range of  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  to  $10^{21} \text{cm}^{-3}$ .

[0026] Next, the result of having produced the component to which the doping concentration of the n-GaN layer 2 was changed, and having aged till 10000 hours is shown in drawing 5. As for the component of  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ , and the component of  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ , degradation has taken place [the doping concentration of the n-GaN layer 2] according to aging of 10000 hours. When SIMS analysis of the component of doping concentration  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  was carried out, Cl was detected from the luminous layer. Although IV group elements, such as Si, are effective in preventing diffusion of Cl element, the Cl element diffusion prevention effectiveness that the doping concentration of IV group element is a VII group element in  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  is considered that are not enough and Cl element has been spread to a luminous layer. Moreover, when TEM (transmission electron microscope) observation of the component of doping concentration  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  of the n-GaN layer 2 was carried out after 10000-hour aging, the crystallinity of the n-GaN layer 2 was bad, transition had spread to the luminous layer and there was much defect density of a luminous layer.

[0027] When the component using Si, germanium, Sn, Se, S, and Te as a dopant of the n-GaN layer 2 was produced and the aging trial was performed, the component using germanium and Te as a dopant had the large degree of less than 50% and degradation of an optical output 10000 hours after to the optical output in early stages of aging. When SIMS analysis of the component after 10000-hour aging was carried out, with the component using germanium and Te as a dopant, Cl element was detected from the luminous layer. The concentration of Cl element of the luminous layer of a component using Si, S, Se, and Sn as a dopant was below limit of detection. A VII group element is added, if these results are taken into consideration, as a usual light emitting device, with [an interlayer's thickness] 0.2 [or more], a component with a sufficient property can be obtained, but in the component which needs a longevity life which exceeds especially 1000 hours greatly, it turns out that it is necessary to make into a proper value the class and concentration of the dopant added to an interlayer.

[0028] (Example 2) Drawing 6 shows the structure of the nitride system compound semiconductor light emitting device concerning this invention. In this drawing, the laminating of the light emitting device was carried out one by one on the n-GaN substrate (Cl;  $5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) 11. The n-GaN layer (0.2 micrometers in Si;  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , thickness) 12, the n-AlGaIn layer 13 (0.1 micrometers in Se;  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , thickness), it is constituted by forming the n electrode 18 and the p electrode 19 in each of the outermost layer of a layered product which consists of the InGaIn-MQW luminous layer 14, the p-AlGaIn layer 15, a p-GaN layer 16, and a p+-GaN contact layer 17. In the case of this example, interlayers are the n-GaN layer 12 and the n-AlGaIn layer 13, and an interlayer's thickness is 0.2 micrometers.

[0029] Next, the production approach of the component of this example is explained. The GaN substrate 11 in this drawing has been obtained by carrying out the laminating of the thick film of GaN, adding Cl on Si substrate, and removing only Si by selective etching after that.

[0030] thus, the obtained GaN substrate 11 top — MOCVD — the laminating of the n-GaN layer 12, the n-AlGaIn layer 13, the InGaIn-MQW luminous layer 14, the p-AlGaIn layer 15, the p-GaN layer 16, and the p+-GaN contact layer 17 is carried out in the well-known process one by one by law. If it considers as a raw material, as material gas of nitrogen,  $\text{NH}_3$  is used as TMG and a source of In, trimethylaluminum (henceforth TMA) is used as TMI and a source of aluminum as a source of Ga, and, in 1200 degrees C and the InGaIn-MQW luminous layer 14, 600 degrees C — 900 degrees C, the p-AlGaIn layer 15 and the p-GaN layer 16, and the p+-GaN layer 17 are growing [the n-GaN layer 12 / 1100 degrees C and the n-AlGaIn layer 13] at 1000 degrees C.

[0031] The n electrode 18 and the p electrode 19 are also vapor-deposited in the well-known process with EB vacuum evaporation machine. Ti/aluminum is used as n-electrode material and Pd/Au is used as p-electrode material.

[0032] As mentioned above, when an interlayer was carried out to more than two-layer and the sum total thickness was 0.2 micrometers, diffusion of Cl from the GaN substrate 11 could be controlled, and was able to acquire the same luminescence property as the operation gestalt 1, and the life property. In addition, when an interlayer's total thickness was made to increase to 10 micrometers,

the same property as drawing 3 was able to be checked. Furthermore, although the interest rate of the two-layer thickness in this case and n-GaN layer 12 thickness:n-AlGaIn layer 13 thickness were changed to 1:100-100:1, change of a big property was not accepted but has checked the same life property. Moreover, when the upper and lower sides of the n-GaN layer 12 and the n-AlGaIn layer 13 were reversed, the effectiveness of this invention has been checked similarly.

[0033] Moreover, as a class of dopant which adds an interlayer in each layer at the time of considering as two-layer, from a viewpoint which secures the life of 1000 hours, a two-layer dopant may be the same or may differ mutually that what is necessary is just to choose suitably from Si, Se, S, Sn, germanium, and Te which were shown in the operation gestalt 1. It was required to choose a two-layer dopant from four sorts, Si, Se, S, and Sn, on the other hand, in order to make the optical output after 10000-hour aging into 50% or more of an early optical output. It can be understood that this is the same as that of the result of drawing 5 in the operation gestalt 1.

[0034] On the other hand, from the 1000-hour aging data of a component in case the above-mentioned middle class is two-layer, as well as the case of the operation gestalt 1 in order to prevent diffusion of Cl from the GaN substrate 11, it has checked that it was important to make dopant concentration or less [ 3 or more /  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  - /  $\text{cm}^3$  /  $1 \times 10^{21}$  / - ] into three in all the middle class.

[0035] Moreover, although two-layer dopant concentration which constitutes an interlayer in the above-mentioned operation gestalt was made the same as that of  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  Doping to the n-GaN layer 12 is set to  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , without changing each thickness. When the component which changed doping to the n-AlGaIn layer 13 with  $5 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  is produced and evaluated, although it was changeless for the component of the above-mentioned homogeneity doping, the aging property of 1000 hours, and the aging property of 10000 hours 12% of improvement (increment) of the early optical reinforcement itself was accepted. Although this has the large effectiveness of preventing diffusion of Cl from the GaN substrate 11, while allotting a field with many dopants in the inclination which a crystal defect increases to the GaN substrate 11 side and controlling diffusion of Cl effectively By allotting the interlayer with few dopants (n-AlGaIn layer 13) who can improve crystallinity for Cl diffusion as a substrate of a prevention function and the MQW luminous layer 14 near the MQW luminous layer 14, it is the result of satisfying Cl diffusion prevention and an internal luminous efficiency improvement to coincidence. When this effectiveness is not limited only to the combination of the above-mentioned doping concentration and an interlayer was formed by two or more layers, it turned out that an interlayer with many dopants is allotted to the side near the GaN substrate 11, a layer with few dopants is allotted to the side near the MQW luminous layer 14, and it becomes possible to reconcile an improvement of early luminous efficiency and an improvement of an aging property.

[0036] Although this example explained taking the case of the case where an interlayer is constituted from two-layer, the interlayer may be formed in two or more three or more-layer layers, and the diffusion from the substrate 11 of Cl has been prevented because the total value of all the thickness of the layer (interlayer) pinched between the GaN substrate 11 and the MQW luminous layer 14 sets to 0.2 micrometers or more. Moreover, it turned out that what is necessary is selection of the dopant kind at the time of forming an interlayer in a three or more-layer layer, and just to choose it as this example by the same approach as explanation also about doping concentration.

[0037] (Example 3) Drawing 10 shows the structure of the nitride system compound semiconductor laser component concerning this invention. In this drawing, the laminating of the light emitting device was carried out one by one on the n-GaN substrate 21. The n-GaN substrate layer 22 ( $\text{Si}; 1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) of 0.05-micrometer thickness, The n-AlGaIn cladding layer 23 ( $\text{Si}; 2 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ) of 0.4-micrometer thickness, The n-GaN guide layer 24 ( $\text{Si}; 8 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) of 0.05-micrometer thickness, It is constituted by forming the n electrode 40 and the p electrode 41 in each of the outermost layer of a layered product which consists of the InGaIn-MQW luminous layer 25, the p-AlGaIn protective layer 26, the p-GaN guide layer 27, a p-AlGaIn cladding layer 28, and a p-GaN contact layer 29. The interlayer in the case of this operation gestalt is three layers, the n-GaN substrate layer 22, the n-AlGaIn cladding layer 23, and the n-GaN guide layer 24.

[0038] The GaN substrate 21 in this drawing has been obtained by carrying out the laminating of the thick film of GaN, adding Cl on Si substrate, and removing only Si by selective etching after that.

[0039] thus, the GaN substrate [ which was obtained ] 21 ( $\text{Cl}; 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) top with which Cl was added — MOCVD — the laminating of the n-GaN substrate layer 22, the n-AlGaIn cladding layer 23, the n-GaN guide layer 24, the InGaIn-MQW luminous layer 25, the p-AlGaIn protective layer 26, the p-GaN guide layer 27, the p-AlGaIn cladding layer 28, and the p-GaN contact layer 29 is carried out in the well-known process one by one by law. As a raw material,  $\text{NH}_3$  as a source of Ga as material gas of nitrogen TMG, TMA is used as TMI and a source of aluminum as a source of In. The n-GaN substrate layer 22 1100 degrees C and the InGaIn-MQW luminous layer 25, 600 degrees C - 900 degrees C, the p-AlGaIn protective layer 26 and the p-GaN guide layer 27, the p-AlGaIn cladding layer 28, and the p-GaN contact layer 29 are growing [ the n-AlGaIn cladding layer 23 ] at 1000 degrees C. Cl and other VII group elements did not carry out three layers of addition to 22, 23, and 24 intentionally, but Cl corresponding to an interlayer which remains in the film was begun here, and it formed so that VII group element concentration, such as Br and I, might also be less than [  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  - ] three.

[0040] The n electrode 40 and the p electrode 41 of the shape of a stripe with a width of face of 3 micrometers are also vapor-deposited in the well-known process with EB vacuum evaporation machine ( drawing 10 is drawing only the part in which the stripe-like p electrode 41 exists). Ti/aluminum was used as an ingredient of the n electrode 40, and Pd/Au was used as an ingredient of the p electrode 41. Moreover, the laser cavity end face was formed by carrying out the cleavage of the produced wafer.

[0041] Where this laser component is operated under 60-degree-C ambient atmosphere so that a laser beam output may become fixed 30mW, when life test was carried out, as for the threshold current, after aging of 5000 hours did not go up to about 1.07 times of the threshold current at the time of aging initiation, and degradation of a remarkable laser component was not accepted. Furthermore, when life test was continued over the long period of time, it turned out that the time amount (component life) to which a threshold current goes up by 1.2 times the early threshold current is 12000 hours. This is sufficient life in order to apply this laser component to an optical disk etc., and it has checked that the practicality of this component was very high. Cl is the result of controlling that Cl reaches about 24 luminous layer and degrades a luminescence property and a laser oscillation property  $2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  like [ this ] the operation gestalten 1 and 2 by making it intervene between the GaN substrates 21 and luminous layers 25 which were added about the interlayer in whom the VII group element is contained less than [  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  - ] three.

[0042] Although Si was used as an interlayer's dopant as the above-mentioned operation gestalt, also when any of Se, S, and Sn were used, and also when a dopant was made into a different class for each class, the same component life as \*\*\* has been checked. Furthermore, also when changing only the dopant concentration contained in an interlayer in the above-mentioned operation gestalt, the life which exceeds 10000 hours in 3 or more [  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  - ] and 3 or less [  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  - ] range was able to be acquired, the layer containing three or more [  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  - ] dopants is being in about 25 luminous layer, and this needs it to a superfluous free carrier — since absorption increases and an oscillation threshold current goes up, it is because a component life becomes short with 1000 or less hours. In the component of an above-mentioned operation gestalt, only therefore, the thickness of three layers which constitutes an interlayer 0.8 micrometers and n-GaN guide layer 24 thickness for 0.85 micrometers and n-AlGaIn cladding layer 23 thickness like 0.15

micrometers [ n-GaN substrate layer 22 thickness ] When almost all laser beams are confined in a luminous layer 25 side rather than the n-AlGaIn cladding layer 23, as for Si dopant concentration of the n-GaN substrate layer 22, it is possible to make it increase to  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ . The dopant concentration of the n-GaN substrate layer 22 rather than other interlayers Three or more [ thus, /  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  - ] By choosing in the three or less [  $1 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$  - ] range, and making or less [ 3 or more /  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  / cm /  $1 \times 10^{19}$  / - ] into three dopant concentration of the n-AlGaIn cladding layer 23 and the n-GaN guide layer 24 in the range over which a laser beam is distributed While preventing effectively diffusion of Cl from the N-GaN substrate 21, the optical high gain in the indispensable luminous layer 25 was secured to laser, and it became possible to obtain a low threshold current (35mA in this case). [0043] Although sum total thickness of the interlayer (they are the n-GaN substrate layer 22, and the n-AlGaIn cladding layer 23 and the n-GaN guide layer 24 at this example) who exists between the GaN substrate 21 and a luminous layer 25 was set to 0.5 micrometers with the component of this operation gestalt, the threshold current after 5000-hour aging of the nitride semi-conductor light emitting device which only this interlayer's thickness was changed and grew was investigated. The component life of 10000 hours or more was acquired for an interlayer's sum total thickness in 0.5 micrometers or more. moreover — moreover — although many properties of the component which made an interlayer's thickness larger than 10 micrometers were also almost the same, if there are 10 micrometers of interlayer thickness practically — sufficient \*\*\*. Moreover, when making it increase to 1.5 micrometers or more in an interlayer's sum total thickness, the direction which forms other thickness in a GaN layer could reduce the threshold current by making thickness of an AlGaIn layer into the range of 1.5 micrometers or less, as a result the long component life has been secured. Therefore, it turned out that the thickness of the n-AlGaIn cladding layer 23 should make 1.5 micrometers maximum, and should choose. By AlGaIn which has the thickness exceeding 1.5 micrometers, this is considered for the function as an interlayer to fall, in order that the increment in crystal transition and the hole of N atom may increase and Cl element may carry out anomalous diffusion from the GaN substrate 21 through this.

[0044] Thus, when this invention was applied to nitride system compound semiconductor laser, it became possible to realize the semiconductor laser of the purple (wavelength: 400-420nm band) which can control the effect of diffusion effectively and has a good life to the luminous layer 25 of the VII element from the GaN substrate 21 with which the VII group was added by forming in the range which specifies an interlayer in this invention.

[0045] In addition, in the above-mentioned gestalt, although n-substrate layer 22 and n-guide layer 24 were explained as GaN, they may be constituted from a semi-conductor layer of the InGaIn mixed-crystal system of 3 yuan which added In in 1% - 20% of range, and may constitute In also about n-cladding layer as AlGaIn a layer of 4 yuan added in 1% - 20% of range.

[0046] (Example 4) The structure of drawing 1 explains the example using p mold substrate. The component to which only the thickness of a p-GaN layer was changed in the light emitting device of the structure which carried out the laminating of a p-GaN layer (an interlayer,  $\text{Mg:}5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ , less than [  $\text{Cl:}1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  ]), an InGaIn-MQW luminous layer, and the n-GaN layer one by one on the p-GaN substrate ( $\text{Cl:}5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ ) was produced, and the luminescence reinforcement after 1000-hour aging was measured. The life property had the good thickness of a p-GaN layer at 0.2 micrometers or more. With the component whose thickness of the layer which exists between a GaN substrate and a luminous layer by SIMS analysis is 0.1 micrometers, Cl exists in the luminous layer and it is thought that the luminescence reinforcement after aging for the reason falls.

[0047] moreover, \*\*\*\*\* which acquires a property with Mg concentration of a p-GaN layer good in  $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$  to  $5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$  — things were understood.

[0048] Furthermore, like this example, when p mold substrate and the component using p mold middle class are aged till 10000 hours, all the components that used as the p-GaN layer the layer which exists between a GaN substrate and a luminous layer have deteriorated.

[0049] In addition, although considered as the light emitting device of the structure which carried out the laminating of a p-GaN layer, an InGaIn-MQW luminous layer, and the n-GaN layer one by one on the p-GaN substrate in the example using p mold substrate of this example A p-GaN layer, a p-AlGaIn layer, an InGaIn-MQW luminous layer, and a n-GaN layer by the light emitting device of the structure which carried out the laminating one by one, i.e., the component made into the two-layer structure of a p-GaN layer and a p-AlGaIn layer as an interlayer, on a p-GaN substrate Although the life test result of 1000 hours had good interlayer thickness in 0.2 to 10 micrometers when the experiment to which an interlayer's thickness (sum total thickness of a p-GaN layer and a p-AlGaIn layer) was changed was conducted, life test of 10000 hours was not able to be borne.

[0050] Moreover, when C which is IV group element was used as the middle class's dopant, and the aging trial was performed, although the life property by 1000 hours was good, life test of 10000 hours could not be borne, but the same result as the case where Mg is used was obtained.

[0051] Although the above-mentioned examples 1-4 have explained all about the component with a luminescence wavelength of 460nm, the relation of Cl concentration in the luminescence reinforcement and the luminous layer at the time of changing luminescence wavelength to drawing 9 is shown. The output of an axis of ordinate is expressed with the relative output with the time of setting to 1 luminescence reinforcement of the component whose Cl concentration in a luminous layer is below limit of detection. The result of having investigated the relation between Cl concentration in a luminous layer and luminescence reinforcement about the component from which luminescence wavelength differs is shown. The figure in a graph is luminescence wavelength. The effect of the VII group element in a barrier layer is so large that luminescence wavelength is long in a nitride semi-conductor light emitting device. Distortion is contained in the barrier layer, so that the presentation of In is large (so that luminescence wavelength is long), and it is thought that the effect of Cl comes out notably.

[0052]

[Effect of the Invention] By this invention, a luminescence property and a life property can obtain a good light emitting device in the nitride semi-conductor light emitting device using a GaN substrate.

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP I are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view showing the structure of the nitride semi-conductor light emitting device concerning one example of this invention.

[Drawing 2] It is the life property of the nitride semi-conductor light emitting device concerning one example of this invention.

[Drawing 3] It is the graph which shows a GaN substrate, the thickness of the layer which exists between luminous layers, and the relation of the optical output after 1000-hour aging.

[Drawing 4] It is as a result of [ after 1000 hour aging ] SIMS analysis about the component which set to 1 micrometer thickness of the layer which exists between a GaN substrate and a luminous layer.

[Drawing 5] It is the graph which shows the relation of the doping concentration of the layer directly under a luminous layer, and the radiant power output after a dopant and 10000-hour aging.

[Drawing 6] It is the outline sectional view showing the structure of the nitride semi-conductor light emitting device concerning one example of this invention.

[Drawing 7] It is the amount of a VII group element and the relation of luminescence reinforcement which were added to the GaN substrate.

[Drawing 8] It is as a result of [ after 1000 hour aging ] SIMS analysis about the component which set to 0.1 micrometers thickness of the layer which exists between a GaN substrate and a luminous layer.

[Drawing 9] It is the relation between Cl concentration in a luminous layer when setting to 1 luminescence reinforcement of the component whose Cl concentration in a luminous layer is below limit of detection, and luminescence reinforcement.

[Drawing 10] It is the outline sectional view showing the structure of the nitride semi-conductor light emitting device concerning one example of this invention.

[Drawing 11] It is the outline sectional view showing the structure of a general nitride semi-conductor light emitting device.

[Description of Notations]

- 1 — GaN substrate
- 2 — n-GaN layer
- 3 — InGaN-MQW luminous layer
- 4 — p-AlGaIn layer
- 5 — p-AlGaIn layer
- 6 — p+-GaN contact layer
- 7 — n electrode
- 8 — p electrode

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-85737

(P2001-85737A)

(43) 公開日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

FI

テーマコード(参考)

H01L 33/00

H01L 33/00

C 5F041

H01S 5/343

H01S 5/343

5F073

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全9頁)

(21) 出願番号 特願平11-256484

(22) 出願日 平成11年9月10日 (1999.9.10)

(71) 出願人 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72) 発明者 高平 宜幸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 シ

ャープ株式会社内

(74) 代理人 100103296

弁理士 小池 隆彌

Fターム(参考) 5F041 AA03 AA43 CA05 CA34 CA40

CA48 CA57 CA58 CA65

5F073 AA74 CA07 CB02 CB07 CB19

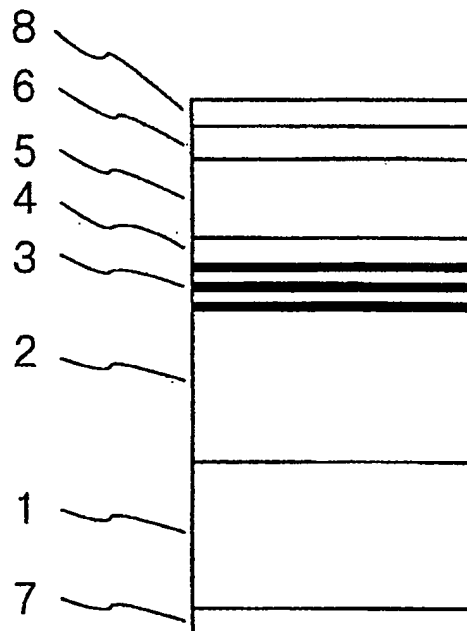
DA35

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 高い発光効率を有する発光ダイオード、或いはより低い閾値を有する半導体レーザを得る

【解決手段】 V I I 族元素を添加した基板を用い、発光層と基板との間に形成された層の厚さを0.2から10 $\mu$ mでV I I 族元素の濃度が検出限界以下にする。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 GaN基板と、GaN基板上の中間層と、中間層上の発光層を有する窒化物半導体発光素子であって、前記GaN基板にはVⅡ族元素が添加され、中間層は厚さが0.2μm以上でかつVⅡ族元素の含有量が検出限界以下であることを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項2】 前記GaN基板に添加されるVⅡ族元素の濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である事を特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項3】 前記中間層は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でⅣ族またはⅤ族元素が添加された層を有する事を特徴とする請求項1または2に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項4】 前記GaN基板は、添加される元素としてCⅠを含んでいる事を特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項5】 前記基板はn型基板であり、前記中間層のドーパントはn型ドーパントであることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項6】 前記中間層は複数の窒化物半導体層より形成され、前記GaN基板に近い側の層のドーパント濃度が、前記発光層に近い側の中間層を構成する層のドーパント濃度より大きいことを特徴とする請求項2から5のいずれかに記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項7】 上記窒化物半導体発光素子は半導体レーザであり、上記中間層が上記GaN基板側から、n-InGaInN下地層、n-AlGaInNクラッド層、n-InGaInNガイド層を含む複数の層で形成されており、該中間層の合計層厚が0.5μm以上であることを特徴とする請求項1に記載の半導体レーザを構成する窒化物半導体発光素子。

【請求項8】 上記中間層の内、n-AlGaInNクラッド層とn-InGaInNガイド層におけるドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする請求項7に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項9】 上記n-AlGaInNクラッド層の層厚が1.5μm以下であることを特徴とする請求項7に記載の窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は窒化物半導体発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子は、各化合物半導体層の組成を調整することで青色から橙色までの幅広い波長で発光させることが出来

る。図11は、特開平7-94784号公報に記載されている従来のGaNを基板として用いた窒化物半導体発光素子である。はじめに、GaN基板33をGa、HCl、NH<sub>3</sub>などを原料とするCVD法により得る。その後、該基板上にn-GaN層34、InGaInN発光層35、p-GaN層36を積層することにより積層体を形成し、この積層体の両最外層の各々に電極31、32を設けている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、より高い発光効率を有する発光ダイオード、或いはより低い閾値を有する半導体レーザを得る為には、上述した従来の技術だけでは、目的とする発光効率および寿命特性の素子を得る事はできない。そのため、より高い発光効率および長寿命の発光ダイオードを得る為の新たな技術が求められている。

【0004】 本発明は、上記の課題を解決する為になされたものであって、その目的はより高い発光効率および長寿命の窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子を提供する事である。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の窒化物半導体発光素子は、GaN基板と、GaN基板上の中間層と、中間層上の発光層を有する窒化物半導体発光素子であって、前記GaN基板にはVⅡ族元素が添加され、中間層は厚さが0.2μm以上でかつVⅡ族元素の含有量が検出限界以下であることを特徴とする。

【0006】 本発明の窒化物半導体発光素子は、前記GaN基板に添加されるVⅡ族元素の濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲である事を特徴とする。

【0007】 本発明の窒化物半導体発光素子において、前記中間層は、 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でⅣ族またはⅤ族元素が添加された層を有する事を特徴とする。

【0008】 本発明の窒化物半導体発光素子において、前記GaN基板は、添加される元素としてCⅠを含んでいる事を特徴とする。

【0009】 本発明の窒化物半導体発光素子において、前記基板はn型基板であり、前記中間層のドーパントはn型ドーパントであることを特徴とする。

【0010】 本発明の窒化物半導体発光素子において、前記中間層は複数の窒化物半導体層より形成され、前記GaN基板に近い側の層のドーパント濃度が、前記発光層に近い側の中間層を構成する層のドーパント濃度より大きいことを特徴とする。

【0011】 本発明の窒化物半導体発光素子は、半導体レーザであり、上記中間層が上記GaN基板側から、n-InGaInN下地層、n-AlGaInNクラッド層、n-InGaInNガイド層を含む複数の層で形成されてお

り、該中間層の合計層厚が0.5 $\mu$ m以上であることを特徴とする。

【0012】本発明の窒化物半導体発光素子は、半導体レーザであり、上記中間層の内、 $n$ -AlGaInNクラッド層と $n$ -InGa $N$ ガイド層におけるドーパント濃度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることを特徴とする。

【0013】本発明の窒化物半導体発光素子は、半導体レーザであり、上記 $n$ -AlGa $N$ クラッド層の層厚が1.5 $\mu$ m以下であることを特徴とする。

【0014】なお、本明細書における中間層とは一層であっても良いし、複数層であってもかまわない。中間層が複数層の場合には、すべての層においてVII族元素は検出限界以下である必要がある。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

(実施例1) 図1は本発明に係わる窒化物系化合物半導体発光素子の構造を示している。同図において発光素子は、 $n$ -Ga $N$ 基板1上に順次積層された、 $n$ -Ga $N$ 層2、InGa $N$ -MQW発光層3、 $p$ -AlGa $N$ 層4、 $p$ -Ga $N$ 層5、 $p^+$ -Ga $N$ コンタクト層6よりなる積層体の最外層の各々に $n$ 電極7、 $p$ 電極8を設けることにより構成されている。本実施例においては、中間層は $n$ -Ga $N$ 層2のみである。

【0016】図1の素子は次のようにして作製する。Si基板上に塩素(Cl)を添加しながらGa $N$ の厚膜を積層し、その後Siのみを選択エッチングにより除去することによって、同図におけるGa $N$ 基板1を得ている。

【0017】このようにして得た、Ga $N$ 基板1(Cl; $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )上にMOCVD法により $n$ -Ga $N$ 層2(Si; $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ0.2 $\mu$ m)、InGa $N$ -MQW発光層3、 $p$ -AlGa $N$ 層4、 $p$ -Ga $N$ 層5、 $p^+$ -Ga $N$ コンタクト層6を順次、公知のプロセスで積層している。原材料としては、窒素の原料ガスとして $\text{NH}_3$ を、Ga源としてトリメチルガリウム(以下、TMGという)を、In源としてトリメチルインジウム(以下、TMIという)を用いており、 $n$ -Ga $N$ 層2は1100 $^{\circ}\text{C}$ 、InGa $N$ -MQW発光層3は600 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ 、 $p$ -Ga $N$ 層4および $p^+$ -Ga $N$ 層5は1000 $^{\circ}\text{C}$ にて成長を行っている。尚、本実施例ではMOCVD法により積層しているが、他の方法で積層しても良い。

【0018】図7にGa $N$ 基板に添加したClの量と発光強度の関係を示す。Ga $N$ 基板にCl元素が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の範囲でドーピングされている素子の発光特性が良好である。また、他のVII族元素であるBr、Iについても $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の範囲のドーピングであれば発光特性

は良好である事が判る。VII族元素を添加したGa $N$ 基板を用いる事により、VII族元素を添加していないGa $N$ 基板に比べ成長初期において低いV/III比で成長を行う事が可能であり、その為、III族のマイグレーションが促進され、Ga $N$ 基板に存在する貫通転移を核とするスパイラルグロースを抑制する事ができる。それにより、発光層のInGa $N$ を均一に成長する事ができ、発光強度が上がったと考えられる。又、VII族元素の中でも、Clが最も特性が良い。これは、原子半径が $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ であり、原子半径が小さいほど歪みが小さく、歪みが成長層に与える影響が小さい為であると考ええる。

【0019】尚、本実施例ではSi基板上にClを添加しながらGa $N$ の厚膜を積層し、その後Siのみを選択エッチングにより除去することによって、同図におけるGa $N$ 基板1を得ているが、他の方法によってVII族元素を添加したGa $N$ 基板を得ても良い。

【0020】尚、 $n$ -Ga $N$ 層2、InGa $N$ -MQW発光層3中のVII族元素の濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満となるように作製した。

【0021】 $n$ 電極7および $p$ 電極8もEB蒸着機により公知のプロセスで蒸着している。 $n$ -電極材としてはTi/Alを、 $p$ -電極材としてはPd/Auを用いている。

【0022】図2に本実施例における代表的な窒化物半導体発光素子の寿命特性を示す。1000時間のエージング後も初期の80%以上の発光強度を示している。

【0023】図3に $n$ -Ga $N$ 層2の厚さを変化させて成長した窒化物半導体発光素子の1000時間エージング後の発光強度を示す。 $n$ -Ga $N$ 層2の厚さが0.2 $\mu$ m以上で寿命特性が良好であることがわかる。図4にエージング後の特性も良好であった $n$ -Ga $N$ 層2の厚さを0.2 $\mu$ mとした素子のSIMS(二次イオン質量分析装置)分析結果を示す。Ga $N$ 基板1と $n$ -Ga $N$ 層2の界面に $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上のオーダでClが存在しているが、発光層にはCl元素は検出限界以下であることがわかる。比較として、図8にエージング後に発光強度が低下してしまった $n$ -Ga $N$ 層2の厚さを0.1 $\mu$ mとした素子のSIMS分析結果を示す。SIMS分析によりGa $N$ 基板と発光層の間に存在する層の厚さが0.1 $\mu$ mの素子では、発光層にClが存在しており、その為にエージング後の発光強度が低下すると考えられる。

【0024】また、 $n$ -Ga $N$ 層2の膜厚を10 $\mu$ m以上にし、成長を行っても素子の諸特性はほぼ同一であり、 $n$ -Ga $N$ 層2の膜厚が10 $\mu$ m以下の素子において、特性が良好であることを確認している。

【0025】また、エージング時間が1000時間の素子では、 $n$ -Ga $N$ 層2のドーパントとして、Si以外にSe、S、Sn、Ge、Teを用いても特性は良好で

ある。更に、 $n$ -Ga $N$ 層のドーピング濃度が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲において、特性が良好であることを確認している。

【0026】次に $n$ -Ga $N$ 層2のドーピング濃度を变化させた素子を作製し10000時間までエージングを行った結果を図5に示す。 $n$ -Ga $N$ 層2のドーピング濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の素子、 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の素子は、10000時間のエージングにより劣化が起こっている。ドーピング濃度 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の素子をSIMS分析したところ発光層よりClが検出された。SiなどのIV族元素はCl元素の拡散を防止する効果があるが、IV族元素のドーピング濃度が $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ではVII族元素であるCl元素拡散防止効果が十分でなく発光層までCl元素が拡散してしまったと考えられる。また、 $n$ -Ga $N$ 層2のドーピング濃度 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の素子を10000時間エージング後にTEM(透過型電子顕微鏡)観察したところ $n$ -Ga $N$ 層2の結晶性が悪く、転移が発光層まで伝播しており、発光層の欠陥密度が多かった。

【0027】 $n$ -Ga $N$ 層2のドーパントとしてSi、Ge、Sn、Se、S、Teを用いた素子を作製し、エージング試験を行ったところ、Ge、Teをドーパントとして用いた素子は、エージング初期の光出力に対し10000時間後の光出力が50%未満と劣化の度合いが大きかった。10000時間エージング後の素子をSIMS分析したところ、Ge、Teをドーパントとして用いた素子では発光層からCl元素が検出された。Si、S、Se、Snをドーパントとして用いた素子の発光層のCl元素の濃度は検出限界以下であった。これらの結果を考慮すると、通常の発光素子としては、VII族元素を添加し、中間層の厚さが0.2以上であれば特性の良い素子を得ることができるが、特に1000時間を大きく超えるような長寿命を必要とする素子においては、中間層に添加するドーパントの種類と濃度を適正な値にする必要があることがわかる。

【0028】(実施例2)図6は本発明に係わる窒化物系化合物半導体発光素子の構造を示している。同図において発光素子は、 $n$ -Ga $N$ 基板(Cl; $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )11上に順次積層された、 $n$ -Ga $N$ 層(Si; $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ0.2 $\mu\text{m}$ )12、 $n$ -AlGa $N$ 層13(Se; $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、厚さ0.1 $\mu\text{m}$ )、InGa $N$ -MQW発光層14、 $p$ -AlGa $N$ 層15、 $p$ -Ga $N$ 層16、 $p^+$ -Ga $N$ コンタクト層17よりなる積層体の最外層の各々に $n$ 電極18、 $p$ 電極19を設けることにより構成されている。本実施例の場合、中間層は $n$ -Ga $N$ 層12および $n$ -AlGa $N$ 層13であり、中間層の厚さは0.2 $\mu\text{m}$ である。

【0029】次に、本実施例の素子の作製方法について説明する。Si基板上にClを添加しながらGa $N$ の厚膜を積層し、その後Siのみを選択エッチングにより除

去することによって、同図におけるGa $N$ 基板11を得ている。

【0030】このようにして得た、Ga $N$ 基板11上にMOCVD法により $n$ -Ga $N$ 層12、 $n$ -AlGa $N$ 層13、InGa $N$ -MQW発光層14、 $p$ -AlGa $N$ 層15、 $p$ -Ga $N$ 層16、 $p^+$ -Ga $N$ コンタクト層17を順次、公知のプロセスで積層している。原材料としては、窒素の原料ガスとして $\text{NH}_3$ を、Ga源としてTMG、In源としてTMI、Al源としてトリメチルアルミニウム(以下、TMAという)を用いており、 $n$ -Ga $N$ 層12は1100 $^{\circ}\text{C}$ 、 $n$ -AlGa $N$ 層13は1200 $^{\circ}\text{C}$ 、InGa $N$ -MQW発光層14は600 $^{\circ}\text{C}$ ~900 $^{\circ}\text{C}$ 、 $p$ -AlGa $N$ 層15および $p$ -Ga $N$ 層16、 $p^+$ -Ga $N$ 層17は1000 $^{\circ}\text{C}$ にて成長を行っている。

【0031】 $n$ 電極18および $p$ 電極19もEB蒸着機により公知のプロセスで蒸着している。 $n$ -電極材としてはTi/Alを、 $p$ -電極材としてはPd/Auを用いている。

【0032】上述のように、中間層を2層以上とした場合にも、その合計膜厚が0.2 $\mu\text{m}$ であれば、Ga $N$ 基板11からのClの拡散は抑制でき、実施形態1と同様の発光特性および寿命特性を得ることができた。なお、中間層の合計厚を10 $\mu\text{m}$ まで増加させた場合においても図3と同様の特性を確認することができた。さらに、この場合の2層の厚さの比率、 $n$ -Ga $N$ 層12厚: $n$ -AlGa $N$ 層13厚を1:100~100:1まで変化させたが、大きな特性の変化は認められず、同様の寿命特性が確認できた。また、 $n$ -Ga $N$ 層12と $n$ -AlGa $N$ 層13の上下を反転させた場合においても、本発明の効果は同様に確認できた。

【0033】また、中間層を2層とした場合のそれぞれの層に添加するドーパントの種類としては、1000時間の寿命を確保する観点からは、実施形態1に示したSi、Se、S、Sn、Ge、Teの中から適宜選択すれば良く、2層のドーパントが同一でも、また互いに異なっても良い。一方、10000時間エージング後の光出力を初期の光出力の50%以上とするためには、2層のドーパントをSi、Se、S、Snの4種の中から選択することが必要であった。このことは、実施形態1における図5の結果と同様であると理解できる。

【0034】一方、上述の中間層が2層の場合の素子の1000時間エージングデータからは、実施形態1の場合と同様に、Ga $N$ 基板11からのClの拡散を防止するためには、中間層の全てにおいてドーパント濃度を $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下とすることが肝要であることが確認できた。

【0035】また、上記の実施形態においては中間層を構成する2層のドーパント濃度を $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ と同一としたが、それぞれの層厚を変化させずに、 $n$ -Ga

N層12へのドーピングをSi;  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ とし、n-AlGaIn層13へのドーピングをSe;  $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ と変更した素子を作製し評価したところ、1000時間のエージング特性および10000時間のエージング特性は、上記の均一ドーピングの素子に変化はなかったが、初期の光強度自体の12%の改善(増加)が認められた。これは、GaIn基板11からのClの拡散を防止する効果が大いだが結晶欠陥が増加する傾向にあるドーパントの多い領域をGaIn基板11側に配し、Clの拡散を効果的に抑制するとともに、MQW発10  
光層14の近くにはCl拡散を防止機能とMQW発光層14の下地として結晶性を改善することができるドーパントの少ない中間層(n-AlGaIn層13)を配することにより、Cl拡散防止と内部発光効率改善を同時に満足させ得た結果である。この効果は、上記のドーピング濃度の組み合わせのみに限定されるものではなく、中間層を複数層で形成する場合には、GaIn基板11に近い側にドーパントの多い中間層を、MQW発光層14に近い側にドーパントの少ない層を配し、初期の発光効率の改善と、エージング特性の改善を両立させることが可能となることが分かった。

【0036】本実施例では、中間層を2層で構成した場合を例にとって説明したが、中間層は3層以上の複数の層で形成されていても良く、GaIn基板11とMQW発光層14の間に挟まれた層(中間層)の全ての層厚の合計値が0.2 $\mu\text{m}$ 以上とすることで、Clの基板11からの拡散を防止できることができた。また、3層以上の層で中間層を形成した場合のドーパント種の選択や、ドーピング濃度に関しても、本実施例に説明と同様の方法にて選択すれば良いことが分かった。

【0037】(実施例3)図10は本発明に係る窒化物系化合物半導体レーザ素子の構造を示している。同図において発光素子は、n-GaIn基板21上に順次積層された、0.05 $\mu\text{m}$ 厚のn-GaIn下地層22(Si;  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、0.4 $\mu\text{m}$ 厚のn-AlGaInクラッド層23(Si;  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )、0.05 $\mu\text{m}$ 厚のn-GaInガイド層24(Si;  $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ )、InGaIn-MQW発光層25、p-AlGaIn保護層26、p-GaInガイド層27、p-AlGaInクラッド層28、p-GaInコンタクト層29よりなる積層体の最外層の各々にn電極40、p電極41を設けることにより構成されている。本実施形態の場合の中間層は、n-GaIn下地層22、n-AlGaInクラッド層23、n-GaInガイド層24の3層である。

【0038】Si基板上にClを添加しながらGaInの厚膜を積層し、その後Siのみを選択エッチングにより除去することによって、同図におけるGaIn基板21を得ている。

【0039】このようにして得た、Clが添加されたGaIn基板21(Cl;  $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ )の上にMOC

VD法によりn-GaIn下地層22、n-AlGaInクラッド層23、n-GaInガイド層24、InGaIn-MQW発光層25、p-AlGaIn保護層26、p-GaInガイド層27、p-AlGaInクラッド層28、p-GaInコンタクト層29を順次、公知のプロセスで積層している。原材料としては、窒素の原料ガスとしてNH<sub>3</sub>を、Ga源としてTMG、In源としてTMI、Al源としてTMAを用いており、n-GaIn下地層22は1100℃、n-AlGaInクラッド層23は1200℃、InGaIn-MQW発光層25は600℃~900℃、p-AlGaIn保護層26およびp-GaInガイド層27、p-AlGaInクラッド層28、p-GaInコンタクト層29は1000℃にて成長を行っている。ここで、中間層に対応する3層22、23、24にはClおよびその他のVII族元素は故意に添加はせず、膜中に残留するClを始めBr、I等のVII族元素濃度も $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満であるように形成した。

【0040】n電極40および幅3 $\mu\text{m}$ のストライプ状のp電極41もEB蒸着機により公知のプロセスで蒸着している(図10はストライプ状のp電極41の存在する部分のみを描いている)。n電極40の材料としてはTi/Alを、p電極41の材料としてはPd/Auを用いた。また、レーザ共振器端面は作製したウェハをへき開することにより形成した。

【0041】本レーザ素子をレーザ光出力が30mW一定となるように60℃雰囲気下において動作させた状態にて寿命試験を実施したところ、5000時間のエージング後も閾値電流はエージング開始時の閾値電流の1.07倍程度にしか上昇しておらず、顕著なレーザ素子の劣化は認められなかった。また、さらに長期間に渡って寿命試験を継続したところ、初期の閾値電流の1.2倍に閾値電流が上昇する時間(素子寿命)は12000時間であることが分かった。これは、光ディスク等に本レーザ素子を応用するために十分な寿命であり、本素子の実用性が非常に高いことが確認できた。これは、実施形態1および2と同様に、VII族元素が $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 未満しか含まれていない中間層を、Clが $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 添加されたGaIn基板21と発光層25との間に介在させることにより、Clが発光層24近傍にまで到達し、発光特性およびレーザ共振特性を劣化させることを抑制した結果である。

【0042】上記の実施形態としては中間層のドーパントとしてSiを用いたが、Se、S、Snのいずれを用いた場合も、また、各層ごとにドーパントを異なる種類とした場合も、上述と同様の素子寿命を確認できた。さらに、上記実施形態において中間層に含まれるドーパント濃度のみを変化させた場合にも、 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 以上、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以下の範囲において1000時間を越える寿命を得ることができた。これは、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のドーパントを含む層が発光層25近

傍にあることで、過剰自由キャリアによる吸収が増加し、発振閾値電流が上昇するため、素子寿命が1000時間以下と短くなるためである。したがって、上述の実施形態の素子において、中間層を構成する3層の厚みのみを、 $n$ -Ga $N$ 下地層22厚を $0.85\mu\text{m}$ 、 $n$ -AlGa $N$ クラッド層23厚を $0.8\mu\text{m}$ 、 $n$ -Ga $N$ ガイド層24厚を $0.15\mu\text{m}$ のように、ほとんどのレーザ光を $n$ -AlGa $N$ クラッド層23よりも発光層25側に閉じ込めた場合には、 $n$ -Ga $N$ 下地層22のSiドーパント濃度は $1\times 10^{10}\text{cm}^{-3}$ まで増加させることが可能である。このように、 $n$ -Ga $N$ 下地層22のドーパント濃度を他の中間層よりも $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以上、 $1\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ 以下の範囲で選択し、レーザ光が分布する範囲にある $n$ -AlGa $N$ クラッド層23と $n$ -Ga $N$ ガイド層24のドーパント濃度を $1\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 以上 $1\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 以下とすることにより、 $n$ -Ga $N$ 基板21からのClの拡散を効果的に防止するとともに、レーザに必須の発光層25での高い光ゲインを確保し、低い閾値電流（この場合35mA）を得ることが可能となった。

【0043】本実施形態の素子ではGa $N$ 基板21と発光層25の間に存在する中間層（本実施例では、 $n$ -Ga $N$ 下地層22と $n$ -AlGa $N$ クラッド層23、 $n$ -Ga $N$ ガイド層24）の合計厚さは $0.5\mu\text{m}$ としたが、この中間層の厚さのみを変化させて成長した窒化物半導体発光素子の5000時間エージング後の閾値電流を調べた。中間層の合計厚さが $0.5\mu\text{m}$ 以上の範囲で10000時間以上の素子寿命が得られた。また、また、中間層の厚さを $10\mu\text{m}$ よりも大きくした素子の諸特性もほぼ同一であったが、実用上、中間層厚が $10\mu\text{m}$ あれば十分であった。また、中間層の合計厚さ $1.5\mu\text{m}$ 以上に増加させる場合には、AlGa $N$ 層の厚さは $1.5\mu\text{m}$ 以下の範囲とし、その他の厚さはGa $N$ 層にて形成する方が閾値電流を低減することができ、ひいては長い素子寿命を確保できた。従って、 $n$ -AlGa $N$ クラッド層23の厚さは $1.5\mu\text{m}$ を最大値として選択すべきであることが分かった。これは、 $1.5\mu\text{m}$ を超える厚さを有するAlGa $N$ では、結晶転移の増加と、N原子の空孔が増加し、これを介してCl元素がGa $N$ 基板21から異常拡散するため、中間層としての機能が低下するためと考えられる。

【0044】このように、本発明を窒化物系化合物半導体レーザに適用した場合においても、中間層を本発明にて明示する範囲にて形成することによりVII族が添加されたGa $N$ 基板21からのVII元素の発光層25への拡散の影響を効果的に抑制でき、良好な寿命を有する紫色（波長：400～420nm帯）の半導体レーザを実現することが可能となった。

【0045】なお、上記形態においては、 $n$ -下地層22、および $n$ -ガイド層24はGa $N$ として説明した

が、Inを1%～20%の範囲で添加したInGa $N$ 3元混晶系の半導体層で構成しても良く、 $n$ -クラッド層についてもInを1%～20%の範囲で添加したAlGaIn $N$ 4元層として構成しても良い。

【0046】（実施例4）図1の構造で、 $p$ 型基板を用いた例について説明する。 $p$ -Ga $N$ 基板（Cl； $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ ）上に $p$ -Ga $N$ 層（中間層、Mg； $5\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、Cl； $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 未満）、InGa $N$ -MQW発光層、 $n$ -Ga $N$ 層を順次積層した構造の発光素子において $p$ -Ga $N$ 層の層厚のみを変化させた素子を作製し、1000時間エージング後の発光強度を測定した。 $p$ -Ga $N$ 層の厚さが $0.2\mu\text{m}$ 以上で寿命特性が良好であった。SIMS分析によりGa $N$ 基板と発光層の間に存在する層の厚さが $0.1\mu\text{m}$ の素子では、発光層にClが存在しており、その為にエージング後の発光強度が低下すると考えられる。

【0047】また、 $p$ -Ga $N$ 層のMg濃度は、 $1\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ から $5\times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ の範囲で良好な特性を得られることがわかった。

【0048】さらに、本実施例の様に、 $p$ 型基板、 $p$ 型中間層を用いた素子は、10000時間までエージングしたところ、Ga $N$ 基板と発光層の間に存在する層を $p$ -Ga $N$ 層とした素子はすべて劣化してしまった。

【0049】尚、本実施例の $p$ 型基板を用いた例では $p$ -Ga $N$ 基板上に $p$ -Ga $N$ 層、InGa $N$ -MQW発光層、 $n$ -Ga $N$ 層を順次積層した構造の発光素子としたが、 $p$ -Ga $N$ 基板上に $p$ -Ga $N$ 層、 $p$ -AlGa $N$ 層、InGa $N$ -MQW発光層、 $n$ -Ga $N$ 層を順次積層した構造の発光素子、即ち、中間層として $p$ -Ga $N$ 層と $p$ -AlGa $N$ 層の二層構造とした素子で、中間層の層厚（ $p$ -Ga $N$ 層および $p$ -AlGa $N$ 層の合計層厚）を変化させた実験を行ったところ、中間層厚さが $0.2\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の範囲では1000時間の寿命試験結果は良好であったが、10000時間の寿命試験には耐えられなかった。

【0050】また、中間層のドーパントとして、IV族元素であるCを用いた場合、エージング試験を行ったところ1000時間までの寿命特性は良好であったが10000時間の寿命試験には耐えられず、Mgを用いた場合と同様の結果が得られた。

【0051】上記実施例1から4はすべて発光波長460nmの素子について説明してきたが、図9に発光波長を変化させた場合の、発光強度と発光層中のCl濃度の関係を示す。縦軸の出力は、発光層中のCl濃度が検出限界以下である素子の発光強度を1とした時との相対出力で表している。発光層中のCl濃度と発光強度の関係を、発光波長が異なる素子について調べた結果を示す。グラフ中の数字が発光波長である。窒化物半導体発光素子において発光波長が長いほど活性層中におけるVII族元素の影響が大きい。Inの組成が大きいほど（発光

波長が長いほど)活性層には歪みが入っており、C1の影響が顕著に出ると考えられる。

【0052】

【発明の効果】本発明により、GaN基板を用いた窒化物半導体発光素子において発光特性および寿命特性が良好な発光素子を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に係わる窒化物半導体発光素子の構造を示す概略断面図である。

【図2】本発明の一実施例に係わる窒化物半導体発光素子の寿命特性である。

【図3】GaN基板と発光層の間に存在する層の厚さと1000時間エージング後の光出力の関係を示すグラフである。

【図4】GaN基板と発光層の間に存在する層の厚さを1 $\mu$ mとした素子を1000時間エージング後のSIMS分析結果である。

【図5】発光層直下の層のドーピング濃度、ドーパントと10000時間エージング後の発光出力の関係を示すグラフである。

【図6】本発明の一実施例に係わる窒化物半導体発光素子の構造を示す概略断面図である。

【図7】GaN基板に添加したVII族元素の量と発光強度の関係である。

【図8】GaN基板と発光層の間に存在する層の厚さを0.1 $\mu$ mとした素子を1000時間エージング後のSIMS分析結果である。

【図9】発光層中のC1濃度が検出限界以下である素子の発光強度を1とした時の、発光層中のC1濃度と発光強度の関係である。

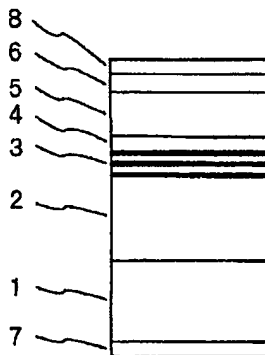
【図10】本発明の一実施例に係わる窒化物半導体発光素子の構造を示す概略断面図である。

【図11】一般的な窒化物半導体発光素子の構造を示す概略断面図である。

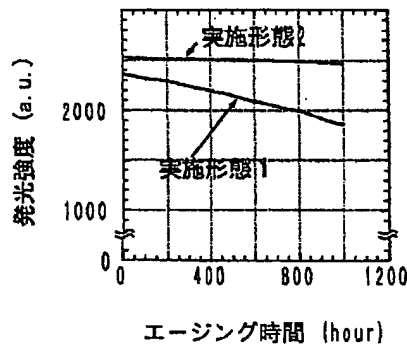
【符号の説明】

- 1...GaN基板
- 2...n-GaN層
- 3...InGa<sub>N</sub>-MQW発光層
- 4...p-AlGa<sub>N</sub>層
- 5...p-AlGa<sub>N</sub>層
- 6...p<sup>+</sup>-Ga<sub>N</sub>コンタクト層
- 7...n電極
- 8...p電極

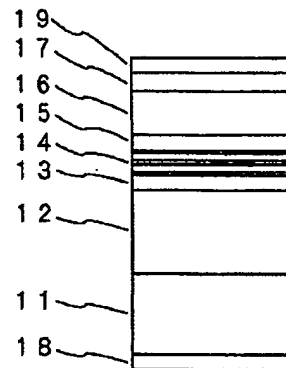
【図1】



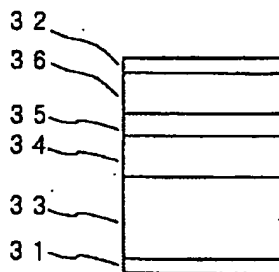
【図2】



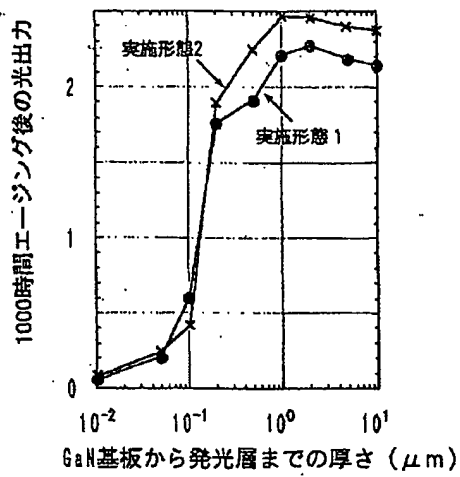
【図6】



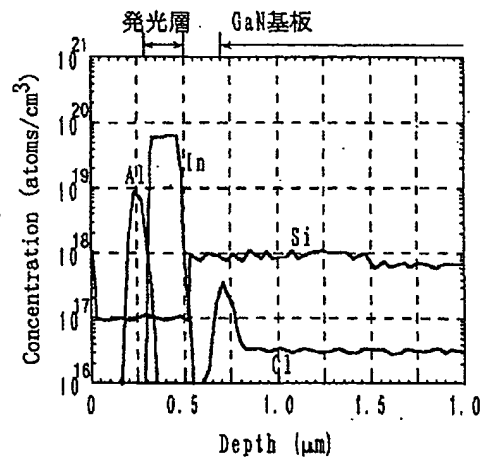
【図11】



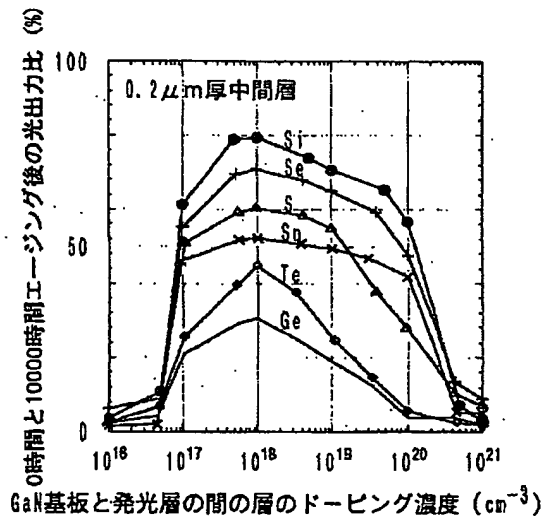
【図3】



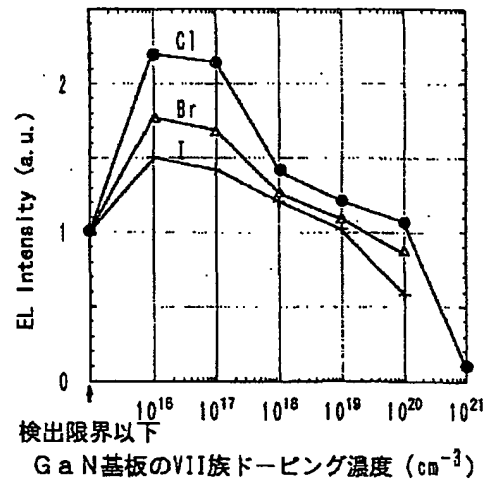
【図4】



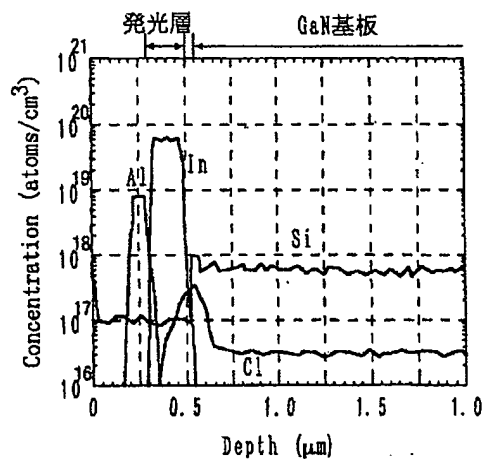
【図5】



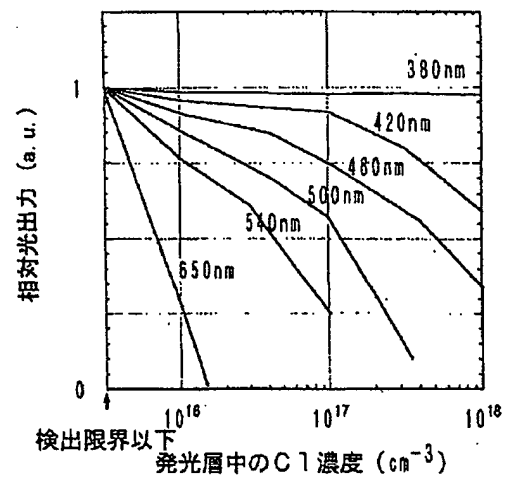
【図7】



【図8】



【図9】



【図10】

